Zur Kinetik der Benzoylierung der Cellulose

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ferdinand Rohner
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zur Kinetik der Benzoylierung der Cellulose

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ferdinand Rohner
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 12. Juni 1934.

Prof. Dr. *Th. Niethammer*,
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVII, Fasciculus Quintus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0104

102. Zur Kinetik der Benzoylierung der Cellulose.

I. Einleitung.

Die Eigenart der Kinetik von Reaktionen der Cellulose ist bedingt durch die Eigenart der physikalischen Zustandsform dieses Naturstoffes. Unsere Kenntnis des mikrokrystallinen Aufbaus der Cellulose hat mit der Entwicklung röntgenographischer Untersuchungsmethoden grosse Fortschritte gemacht. Damit sind auch Auswertung und Deutung kinetischer Messungen an Cellulosereaktionen in aussichtsreichere Position gerückt.

Wir haben zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten der Zustandsform zu unterscheiden:

1. Cellulose in Faserform, natürlich gewachsen oder regeneriert.
2. Cellulose in kolloider Lösung.

Für Reaktionen der Cellulose im Faserverband finden sich in der Literatur zwei Arten der Reaktionsweise diskutiert: permutoide[1]) Umsetzung, und schichtenweises Fortschreiten der Reaktion von der Faser- oder Micelloberfläche ins Innere[2]). Im ersten Fall verläuft die Reaktion quasi-homogen, im zweiten Fall topochemisch-heterogen[3]). Für die topochemische Reaktion ist — je nach dem Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zu Diffusionsgeschwindigkeit der Veresterungsreagentien in der Faser — eine starke Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch die Notwendigkeit eines Transportes der Reaktionspartner an den Reaktionsort zu erwarten.

Bei Verwendung von Cellulose in kolloider Lösung ist ein homogener Ablauf der Reaktion möglich, wenn auch nicht sicher; die Voraussetzungen für homogene Reaktion wurden von *Herzfeld* in seiner Veröffentlichung „Über den Verlauf von Reaktionen zwischen einem gelösten Stoff und von ihm durchtränkten Kolloidteilchen“[3]) diskutiert. Praktisch wurde dieser Weg bisher nur bei Untersuchungen von Reaktionen von Cellulosederivaten begangen (z. B. *Hess* und *Trogus:* Verseifung gelöster Acetylcellulose[4]). Im Verlauf der vorliegenden Arbeit ist uns nun eine Benzoylierung von Cellulose in kolloider Lösung gelungen.

[1]) *H. Freundlich*, Kapillarchemie, Bd. I, S. 280 (1930).

[2]) *R. O. Herzog* und *G. Londberg*, B. **57**, 329 (1924); *Hess* und *Trogus*, Z. physikal. Ch. [B] **15**, 157 (1932).

[3]) *K. F. Herzfeld*, Z. physikal. Ch. **119**, 378 (1926).

[4]) *K. Hess* und *C. Trogus*, Z. physikal. Ch. [B] **15**, 180 (1932).

Relativ zahlreich sind in letzter Zeit kinetische Untersuchungen von Reaktionen der Cellulose im Faserverband. Die Acetylierung ist dabei naturgemäss die meist untersuchte Reaktion. Es wären da zu nennen die Arbeiten von *Bernoulli, Schenk* und *Hagenbuch:* „Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose“[1]); *Hess* und *Trogus:* „Zur Kenntnis der Reaktionsweise der Cellulose“[2]), und als neueste die kurz vor der Veröffentlichung der vorliegenden Untersuchung erschienene Arbeit von *Elöd* und *Schmid-Bielenberg:* „Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Acetylierung von Cellulosefasern“[3]).

II. Gegenstand und Methodik der Untersuchung.

Wir hatten uns die Benzoylierung als kinetisch noch gar nicht bearbeitete Celluloseveresterung ausersehen. Rein präparativ wurde die Benzoylierung der Cellulose durch *Ost* und *Klein*[4]) sehr eingehend untersucht. Als einzige kinetische Bearbeitungen von Benzoylierungen überhaupt finden sich in der Literatur eine Arbeit von *Bruner* über die Benzoylierung aliphatischer Alkohole[5]) und eine zweite von *Bernoulli* und *St. Goar* über die Benzoylierung einwertiger Phenole[6]).

Erst hatten wir uns nach einer Analysenmethode zur Bestimmung des Benzoylierungsgrades umzusehen. Wir übernahmen diese von *Ost* und *Klein*[4]) nach eingehender Prüfung der betreffenden Angaben dieser Autoren. Das Prinzip der Methode ist Verseifung der Cellulosebenzoate durch mehrstündiges Einwirkenlassen eines gemessenen Überschusses von alkoholischer Natronlauge und Zurücktitrieren mit Schwefelsäure. Alkohol als Lösungsmittel für das Alkali ist gegenüber Wasser weit wirksamer dank seiner grössern Benetzungsfähigkeit für Cellulose. Es erweist sich aber als nötig, dem Alkohol 20% Wasser beizufügen, da sich sonst im Verlauf der Verseifung Natriumbenzoat als gelatinöse Masse ausscheidet.

Nach kleinen Abänderungen der Vorschrift von *Ost* und *Klein* arbeiteten wir folgendermassen.

Ca. 0,4 g Cellulose-benzoat wurden in ein Bechergläschen von 100 cm³ Inhalt genau eingewogen, mit 20 cm³ 0,5-n. Natronlauge — in 80-proz. alkoholischer Lösung — übergossen und im mit Kork verschlossenen Becherglas 24 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Jetzt wurde mit 20 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure versetzt, in ein Becherglas filtriert und mit heissem, ausgekochtem Wasser sorgfältig gewaschen. Das Filtrat von ca. 300 cm³ wurde mit 0,5-n. Natronlauge auf Phenolphtaleinrötung titriert. Diese letztere Lauge war jeweils genau auf 0,5-n. eingestellt; die alkoholische Lauge und die Schwefelsäure nur ungefähr. Mit jeder Versuchsserie wurden dann zwei Blindbestimmungen angesetzt. Der Mehrverbrauch an 0,5-n. wässriger Natronlauge

[1]) *A. L. Bernoulli, M. Schenk* und *W. Hagenbuch*, Helv. **13**, 534 (1930).
[2]) *K. Hess* und *C. Trogus*, Z. physikal. Ch. [B] **15**, 157 (1932).
[3]) *Elöd* und *Schmid-Bielenberg*, Z. physikal. Ch. [B] **25**, 27 (1934).
[4]) *Fr. Klein*, Diss., Hannover 1912.
[5]) *Bruner* und *Tolloczko*, Z. physikal. Ch. **36**, 745 (1901).
[6]) *A. L. Bernoulli* und *A. St. Goar*, Helv. **9**, 730 (1926).

bei der Hauptbestimmung gegenüber dem Blindversuch entsprach dann der vom Benzoat abgespaltenen Benzoesäuremenge. Nach Trocknen der bei der Verseifung zurückgebliebenen Cellulose bei 110° konnte die dem eingewogenen Cellulose-benzoat zugrunde liegende Cellulose gewogen werden. Auch daraus lässt sich die abgepaltene Menge Benzoesäure und damit der Benzoesäuregehalt des Benzoats berechnen. Diese Werte fielen konstant um ca. 1,5% zu niedrig aus. Als Ersatz der erprobten Benzoesäurebestimmung durch Verseifung wäre dieses Verfahren also nicht brauchbar; zur Kontrolle der durch die Verseifungsbestimmung gelieferten Werte ist es aber sehr angenehm.

An Benzoylierungsmethoden existieren einzig die zwei altbekannten von *Schotten* und *Baumann*[1]) und von *Wohl*[2]). Die erste arbeitet mit Natronlauge-Benzoylchlorid, die zweite mit Pyridin-Benzoylchlorid und Nitrobenzol. Für kinetische Untersuchungen ist das Chlorid nicht recht geeignet; die Veresterung erfolgt mit ihm unter Abspaltung von Salzsäure. Trotzdem diese letztere durch die Base unschädlich gemacht werden soll, darf man ihr doch eine abbauende Wirkung auf die Cellulose zutrauen. Es lag deshalb nahe, die Möglichkeit einer Benzoylierung mit Benzoesäure oder Benzoesäure-anhydrid ins Auge zu fassen. Angesichts der trägen Wirkung schon der Essigsäure und ihres Anhydrids auf Cellulose waren hier allerdings erhebliche Schwierigkeiten zu erwarten. Um diese zu überwinden, versuchten wir die Veresterung mit Benzoesäureanhydrid im Autoklaven unter hohem Druck zustande zu bringen. Es wurden jeweils ca. 0,5 g Viskose und 20 g Benzoesäure-anhydrid in einem Zylinderglas in den elektrisch geheizten Autoklaven gebracht und bis zum angegebenen Druck aus einer Bombe Stickstoff eingelassen. — Die benzoylierten Proben wurden, nach Auswaschen mit Alkohol in einem *Soxhlet*, in beschriebener Weise analysiert. Die Resultate dieser Versuche finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nr.	Ansatzverhältnisse	Temp. °C	Druck Atm.	Zeit Stdn.	Benzoesäuregehalt in %
1	0,5 g Viskose 20 g Anhydrid	125	15	19	1,2
2	0,6 g Viskose 20 g Anhydrid	120	20	40	2,0
3	1,4 g Viskose 20 g Anhydrid	130	20	2	3,4
4	0,5 g Viskose 20 g Anhydrid	130	20	46	6,1
5	3,2 g Viskose 50 g Anhydrid	130	25	328	13,3

In der Annahme, dass Pyridin die Zugänglichkeit der Faser für die grosse Benzoesäure-anhydridmolekel verbessere, wurde die

[1]) *Baumann*, B. **10**, 390 (1891).
[2]) *Wohl*, D. R. P. 139669 (1899).

Veresterung auch mit Benzoesäure-anhydrid-Pyridin versucht. Es wurde eine nicht unerhebliche Verbesserung der Benzoatausbeute erreicht (Tab. 2, Nrn. 1, 2).

Tabelle 2.

Nr.	Ansatzverhältnisse	Temp. °C	Druck Atm.	Zeit Stdn.	Benzoesäure-gehalt in %
1	0,4 g Watte 10 g Anhydrid 20 g Pyridin	120	20	18	18,4
2	0,5 g Watte 10 g Anhydrid 20 g Pyridin	120	25	10	13,5
3	0,5 g pyridinvorbeh. Watte 20 g Anhydrid	120	25	120	17,0
4	0,5 g mit NaOH vorbeh. Watte 20 g Anhydrid	120	20	190	20,8
5	0,5 g mit NaOH vorbeh. Watte 20 g Anhydrid	120	25	120	23,9
6	0,5 g Viskose 15 g Anhydrid 15 g Dimethylanilin	130	12	24	2,5
7	0,6 g Viskose 15 g Anhydrid 15 g Chinolin	130	7	18	1,0
8	0,5 g Viskose 15 g Anhydrid 15 g Benzylalkohol	130	12	15	4,2
9	0,5 g Viskose 15 g Anhydrid 15 g Chlorbenzol	130	20	10	4,1
10	0,5 g Viskose 15 g Anhydrid 15 g Benzylchlorid	130	20	10	4,7
11	0,5 g Viskose 15 g Anhydrid 15 g Chlorbenzol 20 g Pyridin	130	20	10	17,3
12	0,8 g Viskose 33 g Anhydrid 17 g Benzylchlorid 20 g Pyridin	130	20	6	78,5

In geringem Mass war dieser Effekt schon durch blosse Vorbehandlung mit Pyridin zu erreichen (Tab. 2, Nr. 3). Die Watte

wurde zuerst zwei Stunden in Pyridin gelegt, darauf mit Benzol ausgewaschen und in das heisse geschmolzene Benzoesäure-anhydrid gebracht. Dieselbe Wirkung hatte auch entsprechende Vorbehandlung mit 20-proz. Natronlauge (Tab. 2, Nrn. 4, 5). Hier wurde zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol und dann erst mit Benzol gewaschen. An Stelle von Pyridin wurden auch andere Stickstoffbasen geprüft: Dimethylanilin und Chinolin (Tab. 2, Nrn. 6, 7); sie zeigten nicht die Wirkung des Pyridins. Weitere Versuche, den Effekt des Pyridins — event. in erhöhtem Mass — mit andern Zusätzen zu erreichen, sind in Tabelle 2 als Nrn. 8—12 wiedergegeben. Ein überraschendes Resultat ergab der Ansatz Benzoesäure-anhydrid-Pyridin-Benzylchlorid: vollständige Auflösung der Faser; zur Analyse musste das Benzoat durch Ausfällen mit Alkohol isoliert werden; es erwies sich als vollständig verestertes Tribenzoat. Welches war nun die primäre Wirkung: Auflösung oder Benzoylierung der Faser? Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Wirkung von Pyridin-Benzylchlorid auf Cellulose untersucht. Es ergab sich eine glatte Lösbarkeit der Cellulose in Pyridin-Benzylchlorid, optimal bei Verwendung von Viskose-Seide und ca. 2 Teilen Pyridin auf 1 Teil Benzylchlorid. In dem Gemisch von 10 g Pyridin und 5 g Benzylchlorid liessen sich z. B. durch 20 Minuten langes Erwärmen auf 120° 0,8 g Viskose lösen. Nicht ganz so leicht löst sich die Cellulose in Form von Verbandwatte. Es ist dazu viel längeres Erwärmen notwendig.

Die oft schon konstatierte Verbesserung der Zugänglichkeit der Faser durch Pyridin wird also durch Benzylchlorid bis zur äussersten Grenze — Auflösung des Faserverbandes — gesteigert. Eine Durchsicht der Literatur ergab, dass auf dieses Lösungsverfahren für Cellulose schon ein Patent[1]) besteht. Dieses behauptet ganz allgemein die Löslichkeit von Cellulose in verflüssigten quaternären Ammoniumsalzen. Als technisch brauchbar wird dabei aber auch in erster Linie Benzyl-Pyridiniumchlorid aufgezeigt.

Die Wirkung von Pyridin auf Cellulose haben wir wie gesagt als Zwischenstufe zur lösenden Wirkung des Benzyl-Pyridiniumchlorids zu betrachten. Daraus, wie auch aus den Eigenschaften der Lösung und der daraus regenerierten Cellulose, lässt sich schliessen, dass die Lösung ohne wesentliche chemische Veränderung zustande kommt. Diese Behauptung findet sich auch in der zitierten Patentschrift. Wir werden also die Benzoylierung dieser Lösung als Beispiel einer Veresterung kolloid dispergierter Cellulose heranziehen.

Für die Untersuchung der Veresterung im Faserverband hielten wir uns im allgemeinen an das Benzoylierungsverfahren von *Wohl*[2]). Dieses arbeitet mit Benzoylchlorid-Pyridin und einem Esterlösungs-

[1]) *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel, Schwz. P. 153 446 (1932).
[2]) *Wohl*, D. R. P. 139669 (1899).

mittel, z. B. Nitrobenzol. *Wohl* bezweckte mit diesem letztern Zusatz eine Freilegung noch unangegriffener Faserteile durch weglösen der schon veresterten. Das verursacht für unsere Zwecke eine grosse Schwierigkeit der Probeentnahme. Es wurde deshalb eine Veresterung ohne solches Lösungsmittel versucht. Ein Verdünnungsmittel ist immerhin nötig; als solches nahmen wir nach einigen Versuchen zwischen 120 und 130° siedendes Benzin von *Schering-Kahlbaum*. Durch diesen Ersatz des Nitrobenzols durch das nichtlösende Benzin wurde, wie zu erwarten, die Benzoylierung wesentlich verzögert. Während mit Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei 120° nach 3 Stunden das Tribenzoat erhalten wurde, kamen wir mit Benzin als Verdünnungsmittel unter den gleichen Umständen nur bis zu 70,5 % Benzoesäuregehalt, also zu einem durchschnittlichen 2,35-Benzoat. Die Faser war dabei äusserlich völlig intakt geblieben. Benzoylchlorid-Pyridin war in dem nach *Ost* und *Klein* bestwirkenden Verhältnis von 5 Mol Benzoylchlorid auf 8 Mol Pyridin angewandt worden.

Die Angaben des Benzoylierungsgrades der Benzoate werden wir, wie gebräuchlich, in % Benzoesäure machen. Daneben werden wir aber immer auch den Bruchteil veresterter Hydroxyle in Prozent der maximal veresterungsfähigen (300 pro 100 C_6) aufführen. Diese Zahl ist für kinetische Betrachtungen wesentlich anschaulicher.

Für Berechnungen und Umrechnungen wurden folgende Formeln aufgestellt:

A	Benzoesäuregehalt	% $\frac{C_6H_5COOH}{\text{Benzoat}}$
X	Bruchteil veresterter Hydroxyle	% $\frac{\text{veresterte Hydr.}}{\text{veresterungsfähige}}$
a	Alkaliverbrauch bei der Titration	cm³ 0,5-n. NaOH
b	Benzoateinwage	g

$$A = \frac{100 \times 0{,}061 \times a}{b} \ \%$$

$$X = \frac{A \times 162 \times 100}{(100 - \frac{104}{122} A) \times 122 \times 3} \ \%$$

Zur Orientierung seien in Tabelle 3 für einige Benzoylierungsstufen die zugehörigen Werte aufgeführt.

Tabelle 3.

Benzoyle pro C_6	A	X	Benzoyle pro C_6	A	X
$^1/_2$	28,5	16,7	2	65,95	66,7
1	45,9	33,3	$2^1/_2$	72,3	83,3
$1^1/_4$	52,2	41,7	$2^3/_4$	74,9	91,7
$1^1/_2$	57,5	50,0	3	77,2	100,0

III. Kinetische Untersuchungen.

A. Benzoylierung im Faserverband.

Als Beispiel einer natürlich gewachsenen Faser verwandten wir käufliche Verbandwatte; als Beispiel einer künstlichen Faser Viskose-Kunstseide mit einer Faserstärke von 7,5 Deniers. Auf reinigende Vorbehandlung wurde verzichtet. Denn erfahrungsgemäss ist der Einfluss der gebräuchlichen Reinigungsoperationen auf den Faserzustand und damit auf den Verlauf nachfolgender Reaktionen relativ gross und vor allem sehr unregelmässig (vgl. z. B. *Hess* und *Trogus*[1]), *Elöd* und *Schmid-Bielenberg*[2]). Für unsere Zwecke ist ein in physikalischer Hinsicht wohl definierter und reproduzierbarer Zustand der Cellulosefaser äusserster chemischer Reinheit entschieden vorzuziehen.

Als bequeme normale Veresterungstemperatur ergab sich 90—100°; die Veresterungszeit erstreckt sich dabei über 4—8 Stunden, lässt sich also im normalen Arbeitstag unterbringen. Wir hielten eine Temperatur von 94° aufrecht in einem Siedethermostaten, dessen Querschnitt Fig. 1 wiedergibt.

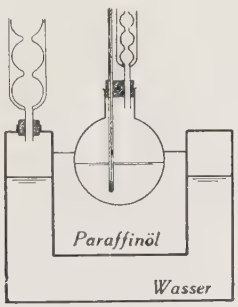

Fig. 1.

Er besteht aus einem doppelwandigen Blechhafen. Die einzige Öffnung des Mantelraums trägt einen Rückflusskühler. Das im Mantelraum durch direkte Heizung mit Bunsenbrenner zum Sieden gebrachte Wasser erwärmt das im zentralen Innenraum als Heizflüssigkeit dienende Paraffinöl.

Die Zusammensetzung des Benzoylierungsgemischs war bei allen unsern Benzoylierungen nach dem *Wohl*'schen Verfahren dieselbe. *Klein* hatte gefunden, dass bei etwas mehr als einem Mol Benzoylchlorid auf zwei Mol Pyridin der Benzoylierungseffekt am grössten war. Bei unsern Versuchen nahmen wir durchwegs 5 Mol Benzoylchlorid auf 8 Mol Pyridin. Das Verhältnis von Benzoylchlorid zu Cellulose wählten wir ca. 12 Mol: 1 Mol. Durch die laufende Probeentnahme stellt sich dieses Verhältnis effektiv noch höher, so

[1]) *K. Hess* und *C. Trogus*, Z. physikal. Ch. [B] **15**, 172 (1932).
[2]) *Elöd* und *Schmid-Bielenberg*, Z. physikal. Ch. [B] **25**, 29 (1934).

dass wir später bei der Betrachtung der Kinetik die Änderung der Konzentration im Benzoylierungsgemisch vernachlässigen dürfen. Die genannten Ansatzverhältnisse und eine Veresterungstemperatur von 94° sollen in Zukunft der Kürze halber unter der Bezeichnung Normalbedingungen verstanden sein.

1. Benzoylierung von Verbandwatte unter Normalbedingungen.

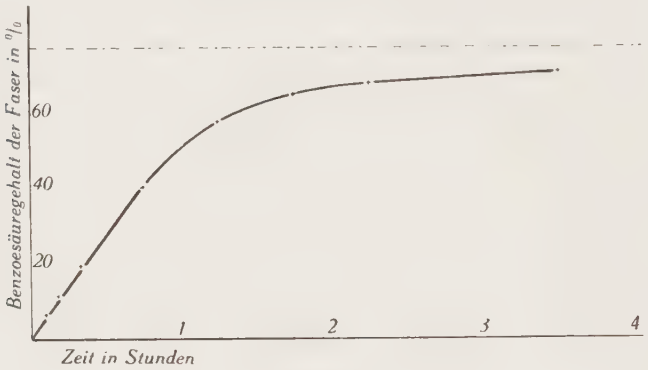

Fig. 2.

3 g bei 110° von Luftfeuchtigkeit befreite Verbandwatte wurden zu dem 94° warmen, im Siedethermostaten hängenden Gemisch von 31,2 g Pyridin und 150 cm³ Benzin Sdp. 120—130° gegeben. 34,8 g Benzoylchlorid wurden ebenfalls auf 94° erwärmt und dann ins Reaktionsgefäss gebracht. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben von ca. 0,4 g entnommen, jede für sich in Alkohol kurz vorgewaschen und nachher alle zusammen in einem *Soxhlet*'schen Extraktionsapparat mit siedendem Alkohol gründlich ausgewaschen. Die Proben wurden bei 110° ca. zwei Stunden getrocknet und darauf in schon beschriebener Weise analysiert.

Tabelle 4.

Nr.	Zeit in Stunden	Einwage in g	0,5-n. NaOH in cm³	Verseifungsrückstand in g
1	0,1	0,4612	0,48	0,4365
2	0,183	0,3930	0,74	0,3600
3	0,366	0,4711	1,48	0,3993
4	0,5	0,3912	1,58	0,3125
5	0,75	0,5363	3,52	0,3582
6	1,25	0,5562	5,26	0,2880
7	1,75	0,5093	5,42	0,2375
8	2,25	0,5080	5,64	0,2224
9	3,5	0,3722	4,31	0,1548

Zur Veranschaulichung der Berechnungsweise und der Übereinstimmung der Cellulosekontrollbestimmung mit der Benzoesäuretitration seien von dieser ersten Bestimmungsserie alle Zahlen ausführlich wiedergegeben. Tabelle 4 gibt die Analysenwägungen und Titrationen, Tabelle 5 die daraus errechneten Resultate. Später werden wir uns mit der Angabe der Benzoesäuregehalte und der Bruchteile veresterter Hydroxyle begnügen. In Fig. 2 sind die Benzoesäuregehalte als Funktion der Zeit in eine Kurve gefasst.

Tabelle 5.

Nr.	Benzoesäuregehalt in %		Veresterte Hydroxyle in %
	Titrationsbstg.	Cellulosewägung	
1	6,35	6,28	2,97
2	11,49	9,85	5,64
3	19,17	17,88	10,14
4	24,65	23,60	13,81
5	40,05	38,96	26,92
6	57,71	56,57	50,28
7	64,94	62,61	64,40
8	67,75	65,96	70,99
9	70,67	68,53	78,68

2. Variation der Temperatur.

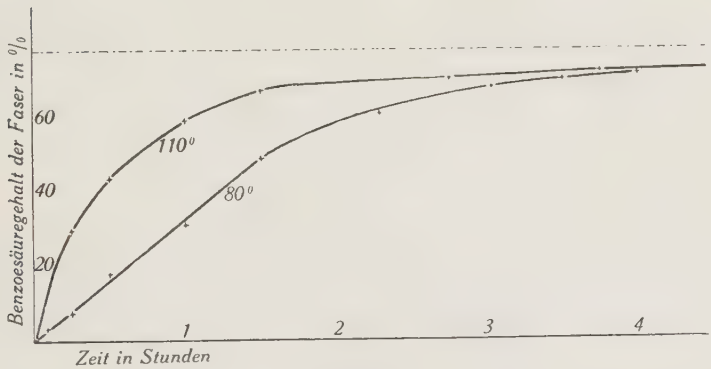

Fig. 3.

Zur Klarstellung des Temperatureinflusses auf die Veresterung wurde je eine Veresterung über und unter unserer „Normaltemperatur“ von 94° verfolgt. Wir benützten dazu ein einfaches Ölbad ohne Thermoregulator. Das Resultat zeigte, dass die dabei in Kauf zu nehmenden Temperaturschwankungen von $\pm 1^0$ kaum messbare Fehler bedingen können. Die Ansatzverhältnisse waren genau dieselben wie bei der vorstehenden Benzoylierung. Tabelle 6 stellt die Resultate der Veresterung bei 80°, Tabelle 7 die der Veresterung bei 110° dar. Fig. 3 zeigt die Veresterungskurven.

Tabelle 6.

Zeit in Stunden	*A*	*X*
0,083	3,4	1,5
0,25	7,6	3,6
0,5	18,0	9,4
1	30,8	18,5
1,5	48,1	36,0
2,28	60,1	54,5
3,03	67,2	69,4
3,5	69,1	74,4
4,0	70,6	78,4

Tabelle 7.

Zeit in Stunden	*A*	*X*
0,25	29,6	17,5
0,5	43,1	30,1
1,0	58,5	51,6
1,5	66,3	67,5
2,75	69,5	75,3
3,75	71,3	80,5
4,75	72,0	82,3

3. Benzoylierung regenerierter Cellulose.

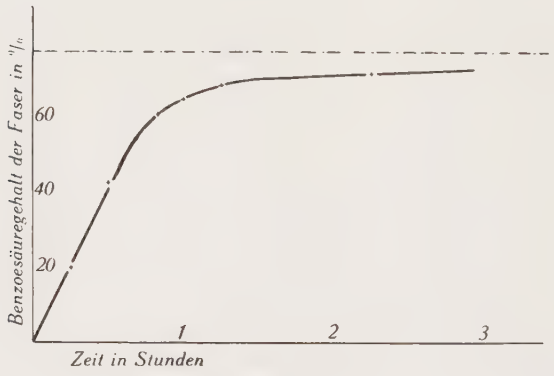

Fig. 4.

Mit Viskose-Seide an Stelle von Verbandwatte wurde eine Veresterung unter Normalbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 8 und Fig. 4. Sie bestätigen die bekannte Tatsache grösserer Reaktionsfähigkeit der regenerierten Cellulose.

Tabelle 8.

Zeit in Stunden	*A*	*X*
0,25	19,9	10,6
0,5	42,3	29,3
0,83	60,4	55,1
1,0	64,5	63,4
1,25	68,2	72,1
2,25	71,3	80,5

4. Benzoylierung mercerisierter Cellulose.

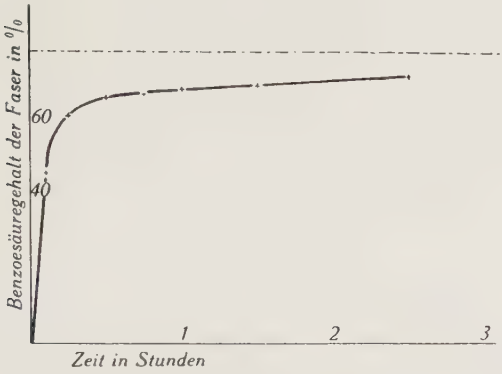

Fig. 5.

Verbandwatte wurde zwei Stunden in 18-proz. Natronlauge gelegt und darauf sehr gründlich mit heissem Wasser ausgewaschen, kurz mit Alkohol gespült und schliesslich 2 Stunden im *Soxhlet* mit heissem Benzin behandelt. Weniger gründliche Behandlung nach der Mercerisierung führte zu stark herabgesetzter Benzoylierbarkeit. Das aus dem *Soxhlet* kommende, kurz abgepresste Material wurde direkt unter Normalbedingungen benzoyliert. Die Resultate finden sich in Tabelle 9 und Fig. 5. Bis gegen 60-proz. Benzoylierung ergibt sich eine sehr grosse, nahezu konstante Veresterungsgeschwindigkeit. Der weitere Benzoylierungsverlauf entspricht dem bei der Veresterung unvorbehandelten Materials gefundenen.

Tabelle 9.

Zeit in Stunden	*A*	*X*
0,1	45,1	32,4
0,25	60,2	54,8
0,5	65,0	64,5
0,75	66,0	66,9
1,0	67,3	70,0
1,5	68,3	72,4
2,5	70,4	77,9

B. Benzoylierung von Cellulose in kolloider Lösung.

Für die Bereitung der Lösung kamen wir zu folgender Arbeitsweise. Ein Gemisch von 35 g Benzylchlorid und 70 g Pyridin wird auf 100° erwärmt und unter Rühren die Temperatur auf dieser Höhe gehalten; eventuell, zur Kompensierung der Reaktionswärme, unter Kühlen. Sobald das Gemisch wieder klar und homogen geworden ist, werden 5 g Viskose-Seide zugegeben und bei 100° weiter gerührt.

Nach zunehmender Quellung gehen die Fasern in Lösung. Wenn nach ca. 20 Minuten die Hauptmenge gelöst ist, kann auf 120° erhitzt werden zur Vollendung der Lösung. Bei zu hoher Temperatur vor der Zugabe der Cellulose wird die resultierende Lösung zu hoch viskos; bei zu starker Erwärmung nach Zugabe der Cellulose ist starke Bräunung oder gar Verkohlung der Celluloselösung zu riskieren. Die nach Vorschrift bereitete Lösung ist völlig homogen und schwach rotbraun. Optische Aktivität ist an ihr nicht konstatierbar.

1. Benzoylierung bei 94°.

Oben beschriebene Lösung von 5 g Viskose wurde in dem Siedethermostaten auf 94° gebracht und 100 g geschmolzenes Benzoesäureanhydrid zugegeben. Ein Rührer sorgte für kräftige Durchmischung der Reaktionsmasse. Die Isolierung des Benzoats aus den der Lösung entnommenen Proben in zur Analyse geeigneter Form bereitete anfänglich grosse Schwierigkeiten. Schliesslich wurde folgendermassen vorgegangen. Die Lösungsprobe wird in eine photographische Entwicklerschale gegeben, auf deren Boden sie, solange noch warm, durch geeignetes Neigen breit ausläuft. Dann wird die erstarrte Masse mit Brennspiritus übergossen. Nach kurzem Schaukeln kann die oberste Schicht der Masse als dünner Film abgezogen werden; nach weiterm Schaukeln eine zweite Schicht usw. Die Filme werden nachher zusammen in einem *Soxhlet* mit Alkohol ausgewaschen. Danach kann das Benzoat getrocknet und analysiert werden. Tabelle 10 und Fig. 6 enthalten die Ergebnisse dieser Benzoylierung. Sie zeigen, dass diese Reaktionstemperatur zu vollständiger Benzoylierung nicht ausreicht.

Tabelle 10.

Zeit in Stunden	*A*	*X*
0,5	20,2	10,8
1,0	36,95	23,9
2,0	49,9	38,5
3,5	57,8	50,4
6,0	60,9	56,2
8,25	62,0	58,1
25,0	61,5	57,2

2. Benzoylierung bei 112°.

Die Resultate dieser, abgesehen von der Temperatur, unter denselben Verhältnissen wie die vorige durchgeführten Benzoylierung zeigen Tabelle 11 und Fig. 6.

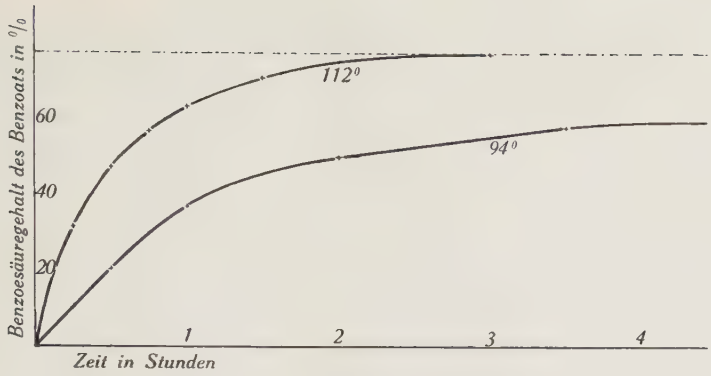

Fig. 6.

Tabelle 11.

Zeit in Stunden	*A*	*X*
0,25	31,5	19,1
0,5	47,2	35,0
0,75	56,8	48,7
1,0	63,1	60,4
1,5	70,7	78,8
3,0	76,9	98,8

Die Benzoylierung unserer Lösung mit Benzoylchlorid anstatt Benzoesäure-anhydrid führt bei 94° innert weniger als einer Stunde zum Tribenzoat. Das Benzoylchlorid veranlasst aber eine Enthomogenisierung der Lösung; deshalb wurde von einer Verfolgung der Kinetik in diesem Fall abgesehen.

IV. Theoretischer Teil.

A. Kinetik der Veresterung im Faserverband.

Wie schon in der Einleitung angedeutet, hat sich die Röntgenographie zu einem wichtigen Hilfsmittel zur Erkennung des Aufbaus und der Reaktionsweise der Cellulosefaser entwickelt. Das uns dabei speziell Interessierende sei hier kurz zusammengestellt.

Das Krystallgitter der Cellulosefaser bleibt bei geeignet geleiteter Veresterung vollständig erhalten; nur tritt an die Stelle von Cellulose als Gitterelement im Ausgangsmaterial Tribenzoylcellulose im vollständigen Veresterungsprodukt. Im Röntgenogramm gibt ein Cellulosegitter eine Gruppe spezifischer Interferenzstreifen, ebenso ein Tribenzoyl-cellulosegitter. Wie äussert sich nun der Übergang vom einen zum andern während der Reaktion?

Bei permutoider Reaktionsweise — alle Krystallite der Faser sind von Anfang an an der Reaktion beteiligt — muss die Ver-

esterung über Mischkrystalle verschieden weit veresterter Cellulose führen, eventuell mit wohl definierten Zwischenstufen von Mono- und Dibenzoyl-cellulosekrystalliten. Das uneinheitliche Gitter eines Mischkrystalls gibt keine scharfen Röntgeninterferenzen. Zwischenstufen von Mono- und Dibenzoyl-cellulose müssten scharfe, von denen der Cellulose und Tribenzoyl-cellulose verschiedene Interferenzstreifen erzeugen.

Bei einem topochemischen Fortschreiten der Reaktion von der Faseroberfläche ins Faserinnere erscheint die partielle Veresterung als Nebeneinander vollständig benzoylierter und noch unveränderter Krystallite; oder beim Fortschreiten von der Micelloberfläche ins Micellinnere als Nebeneinander vollständig benzoylierter und noch unveränderter Krystallgitterflächen in jedem Krystalliten. In beiden Fällen der topochemischen Reaktionsweise wird das Röntgenogramm der teilweise benzoylierten Faser eine Kombination der Interferenzstreifen von Cellulose und Tribenzoyl-cellulose aufweisen.

Für die Acetylierung und für die Benzoylierung wurden solche röntgenographische Untersuchungen schon im Jahr 1924 durch *R. O. Herzog* und *G. Londberg*[1]) angestellt. Sie kommen zum Schluss, dass diese beiden Veresterungen topochemisch verlaufen, dass die Reaktion erst die Faseroberfläche angreift und dann schichtenweise ins Faserinnere vordringt.

Neuerdings wurde die Acetylierung durch *K. Hess* und *C. Trogus*[2]) eingehend bearbeitet; sie schliessen auf ein Fortschreiten der Veresterung von der Micelloberfläche nach dem Micellinnern. Auch für weitere Untersuchungen von Veresterungen mit Fettsäuren, von Methylierung und Nitrierung kommen sie zum selben Schluss.

Die Auffassung von *Hess* und *Trogus* scheint besser begründet; immerhin brauchen sich diese beiden Anschauungen gegenseitig nicht auszuschliessen. Je nach der besondern Art einer Veresterung kann sich die eine oder die andere als berechtigt erweisen. Entscheidend sind die Grössenverhältnisse von a, b und c zueinander, wo

a = reine Veresterungsgeschwindigkeit.
b = Diffusionsgeschwindigkeit der Veresterungsreagentien in den intermicellaren Faserzwischenräumen.
c = Diffusionsgeschwindigkeit der Veresterungsreagentien im Innern der Micelle.

Die reine Veresterungsgeschwindigkeit a soll dabei definiert sein als Geschwindigkeit, mit der eine eben von der Diffusion eroberte Schicht verestert wird. Sie entspricht also der durch keinerlei Transporthemmungen behinderten Reaktionsgeschwindigkeit.

---

[1]) *R. O. Herzog* und *G. Londberg*, B. **57**, 329 (1924).
[2]) *K. Hess* und *C. Trogus*, Z. physikal. Ch. [B] **15**, 157 (1932).

Der Annahme von *Herzog* und *Londberg* entspricht $a > b = c$, der Annahme von *Hess* und *Trogus* $b > a > c$.

Unter Berücksichtigung der oben entwickelten, durch röntgenographische Untersuchungen gestützten Anschauungen wollen wir nun eine Deutung des Reaktionsverlaufs für die von uns kinetisch verfolgten Benzoylierungen im Faserverband versuchen. Es seien dazu in Fig. 7 die %-Zahlen veresterter Hydroxyle, also die in unsern Tabellen als X aufgeführten Grössen, in ihrer Abhängigkeit von der Benzoylierungszeit wiedergegeben. Sie sind weit eher als die allgemein bevorzugten auf Benzoat bezogenen Benzoesäuregehalte — also die in unsern Tabellen als A aufgeführten Zahlen — geeignet, eine anschauliche Vorstellung der Kinetik zu vermitteln. Denn nur die Grössen X, nicht aber die Grössen A, sind proportional den durch Veresterung gebundenen Benzoesäuremengen.

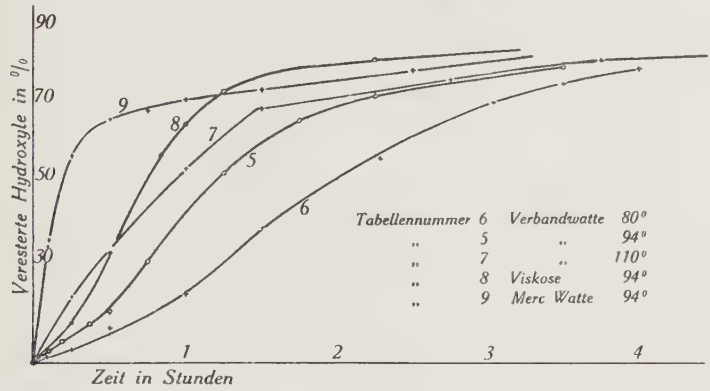

Fig. 7.

Die den Tabellen 5, 6 und 8 entsprechenden Kurven, die Benzoylierungen unvorbehandelten Materials bei Temperaturen unter 100° darstellend, lassen drei Phasen erkennen: eine anfängliche Steigerung der Kurvenneigung, darauf ein Steilanstieg und schliesslich ein flacher Auslauf.

Wenn wir uns den oben entwickelten, röntgenographisch fundierten Anschauungen der Reaktionsweise anschliessen, so müssen wir die anfängliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Vergrösserung der Zahl von der Reaktion erfasster Cellulosehydroxyle zuschreiben; d. h. einer Vergrösserung der Zahl von den Benzoylierungsreagentien erreichter, aber noch nicht veresterter Hydroxyle. Wir werden so zur Annahme geführt, dass die Diffusion der Benzoylierungsreagentien in den intermicellaren Zwischenräumen der Faser der Veresterung vorauseilt. Die so zustande kommende Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit ihrerseits erniedrigt wieder die Diffusionsgeschwindigkeit der Reagentien, weil diese mehr und mehr

schon auf dem Weg zur Diffusionsfront durch die Reaktion aufgebraucht werden. So stellt sich schliesslich ein Gleichgewicht zwischen Diffusion und Veresterung ein.

Kurve 6, die Benzoylierung von Verbandwatte bei 110° darstellend, lässt keine anfängliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr erkennen. Hier sind also Diffusion und Veresterung schon zu Anfang der Reaktion im Gleichgewicht, d. h. alle von den Benzoylierungsreagentien erreichten Cellulosehydroxyle reagieren auch sogleich. Das lässt sich zwanglos erklären durch die Erfahrungstatsache, dass sich chemische Reaktionsgeschwindigkeiten in viel höherm Grad temperaturabhängig zeigen als Diffusionsgeschwindigkeiten.

Die Phase des Steilanstiegs reicht bei unsern Kurven bis zu ca. 60-proz. Benzoylierung. Nach neueren Schätzungen[1]) der Micelldimensionen dürften 40 bis 50% der Cellulosehydroxyle an der Micelloberfläche liegen. Neben der Micelloberfläche müsste also dementsprechend auch noch ein Teil der nächstinnen gelegenen Molekellage von den intermicellaren Zwischenräumen unmittelbar zugänglich sein.

Der Übergang zum flachen Teil der Kurve entspricht dem Vordringen der Veresterung ins schwer zugängliche Micellinnere. Entsprechend dem bei tiefen Temperaturen wahrscheinlichen Voraneilen der Diffusion vor der Veresterung ist der Übergang bei Kurve 6 wenig ausgeprägt; die Veresterung der Micelloberfläche und die des Micellinnern überlagern sich zeitlich weitgehend.

Der Verlauf der Veresterung von Viskose lässt gegenüber Verbandwatte auf leichtere Zugänglichkeit der intermicellaren Zwischenräume schliessen. Denn dadurch lässt sich die zeitliche Kürzung der Phase anfänglicher Reaktionsgeschwindigkeitssteigerung und die Erhöhung der Veresterungsgeschwindigkeit in der Phase des Steilanstiegs erklären. Ausserdem scheint der Bruchteil der von den intermicellaren Zwischenräumen frei zugänglichen Hydroxyle bei Viskose etwas grösser zu sein als bei Verbandwatte.

Bei der Veresterung mercerisierter Watte konstatieren wir eine enorm vergrösserte Reaktionsgeschwindigkeit in der Phase des Steilanstiegs und einen genau gleich gebliebenen flachen Auslauf. Daraus muss auf eine weitgehende Beseitigung der Transporthemmungen in den intermicellaren Faserzwischenräumen geschlossen werden.

Es ist das Verdienst *Ichiro Sakuradas*, den ersten konkreten Vorschlag für eine mathematische Erfassung der Kinetik von Reaktionen der Cellulosefaser gemacht zu haben[2]). Nach seiner Theorie

[1]) *H. Mark* und *K. H. Meyer*. Z. physikal. Ch. [B] **2**, 137 (1929).
[2]) *I. Sakurada*, J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**, 299 B (1933).

verlaufen die Veresterungen der Cellulosefaser in erster Annäherung nach Gleichung (1).

$$x = kz^m \qquad (1)$$

x = umgesetzte Cellulosemenge
z = Zeit
k, m Konstanten

Im Anschluss an die Untersuchungen von *F. Goppelsröder*[1]), *Wo. Ostwald*[2]) und *Watanabe*[3]) über Diffusion in kolloiden Systemen nimmt er nämlich an, dass die Diffusion der Veresterungsreagentien in der Faser nach Formel (2) verläuft.

$$l = c \cdot z^m \qquad (2)$$

l = Diffusionsweg
z = Zeit
c, m Konstanten

Die Diffusionsgeschwindigkeit schätzt *Sakurada* über die ganze Veresterungszeit gegenüber der reinen Veresterungsgeschwindigkeit sehr klein; d. h. die Durchsetzung einer Faserschicht mit den Veresterungsreagentien benötigt mehr Zeit als die darauffolgende Veresterung. Diffusion und Veresterung können zusammen als Kettenreaktion betrachtet werden. Die kleine Grössenordnung der Diffusionsgeschwindigkeit ist für die effektive Veresterungsgeschwindigkeit allein bestimmend. Es gilt also nur noch, von der durch Formel (2) gegebenen Tiefe l, bis zu der die Veresterungsreagentien zu einer bestimmten Zeit in die Faser eingedrungen sind, auf die von den Reagentien durchsetzte Cellulosemenge x zu schliessen. Dazu kommen wir leicht an Hand der einen Faserquerschnitt darstellenden Fig. 8.

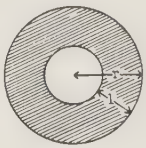

Fig. 8.

schraffierte Fläche $= c \cdot x$
ganzer Querschnitt $= c \cdot a$

x = veresterte Cellulosemenge
a = gesamte Cellulosemenge
c = Konstante

$$r = s \cdot a^{1/2}$$
$$r - l = s\,(a-x)^{1/2}$$
$$l = s\left[a^{1/2} - (a-x)^{1/2}\right]$$

s = Konstante

in (2) eingesetzt

$$a^{1/2} - (a-x)^{1/2} = \frac{c}{s} z^m = kz^m$$

$(a-x)^{1/2}$ kann nach der Binomialreihe entwickelt werden.

$$a^{1/2} - (a-x)^{1/2} = a^{1/2} - a^{1/2} + x\left[1 + \frac{1}{4}\frac{x}{a} + \frac{1}{8}\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \frac{5}{64}\left(\frac{x}{a}\right)^3 + \cdots\right]$$

Weil x während der Reaktion von 0 auf a wächst, also immer $x \leqq a$ gilt, glaubt sich *Sakurada* berechtigt, die auf der rechten Seite der letzten Gleichung als Faktor von x auftretende Klammer durch 1

[1]) *F. Goppelsröder*, Verh. Naturf. Ges. Basel **19**, Heft 2 (1907).
[2]) *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **2**, XX (1908).
[3]) *Watanabe*, Koll. Z. **32**, 320 (1923).

zu ersetzen; so erhält er als Veresterungsgleichung die schon oben mitgeteilte Formel (1).

Weiter sucht *Sakurada* nachzuweisen, dass auch die nötige Unterscheidung von intermicellarer und intramicellarer Diffusion die Möglichkeit der Erfassung der ganzen Veresterung durch eine einheitliche Formel nicht berührt. Dabei vermögen wir ihm allerdings nicht zu folgen.

Sakurada belegt die Gültigkeit seiner Formel (1) mit zahlreichen, der Literatur entnommenen kinetischen Bestimmungen. Es kann dabei weniger die Genauigkeit der Wiedergabe dieser experimentellen Zahlen als der grosse Anwendungsbereich der Formel gerühmt werden. *Sakurada* bringt Beispiele von Acetylierungen unter den verschiedensten Bedingungen, mit und ohne Katalysatoren und von Nitrierungen[1]).

Die Prüfung experimenteller Zahlen auf Wiedergabemöglichkeit durch die *Sakurada*'sche Formel gestaltet sich sehr einfach. Durch Logarithmieren der Formel (1) resultiert die Beziehung

$$\lg x = m \lg z + \lg k$$

d. h. $\lg x$ als Funktion von $\lg z$ dargestellt muss eine Gerade ergeben. Prüfen wir in dieser Weise unsere Benzoylierungen. In Fig. 9 finden sich die Benzoylierungen unvorbehandelter Watte, in Fig. 10 jene von Viskose und alkalivorbehandelter Watte.

Es zeigt sich: je höher die Reaktionstemperatur, d. h. je grösser das Verhältnis reine Veresterungsgeschwindigkeit zu Diffusionsgeschwindigkeit, um so mehr nähern sich die Logarithmenkurven der Fig. 9 linearer Form; um so deutlicher tritt aber auch eine Scheidung der Kurven in zwei Zweige zutage. Bei den Veresterungen aus den

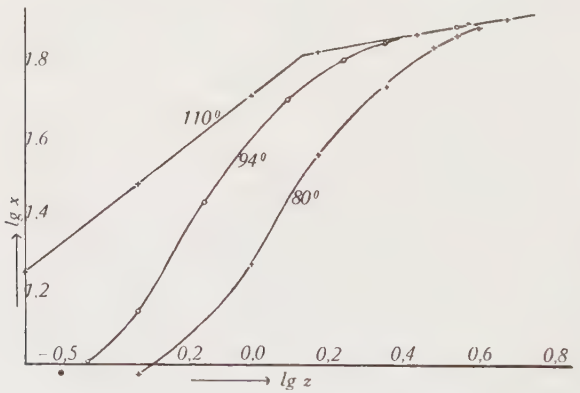

Fig. 9.

[1]) *I. Sakurada*, J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**, 123 B (1932) und 283 B (1932); **36**, 280 B (1933); *I. Sakurada* und *M. Shojino*, J. Soc. chem Ind., Japan [Suppl.] **35**, 287 B (1932) und **36**, 306 B (1933).

Tabellen 5 und 6 drängte uns schon die anfängliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit die Annahme einer gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit kleinen reinen Veresterungsgeschwindigkeit auf (siehe S. 911). Erst mit der durch die Wechselwirkung Diffusion-Veresterung bedingten Vergrösserung des reagierenden Faserteils wächst die effektive Veresterungsgeschwindigkeit auf den Betrag der Diffusionsgeschwindigkeit. Damit fällt für diese Fälle eine der zur *Sakurada*'schen Formel führenden Hauptannahmen: wir dürfen die von den diffundierenden Benzoylierungsreagentien erreichten Cellulosehydroxyle nicht auch gleich als verestert annehmen.

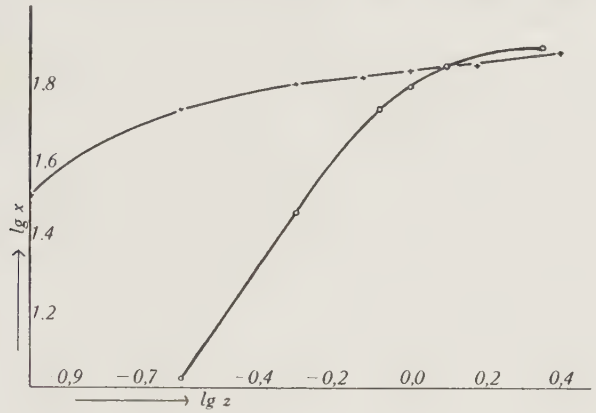

Fig. 10.

Für die in Tabelle 7 niedergelegte Veresterung sind wir schon auf Seite 912 zur Annahme $a > b$ gekommen, d. h. bei der hier angewandten hohen Temperatur ist die reine Veresterungsgeschwindigkeit grösser als die Diffusionsgeschwindigkeit. Diese Annahme wird gerechtfertigt durch den streng linearen Verlauf der zugehörigen Logarithmenkurve.

Der Übergang von der ersten zur zweiten Geraden fällt zeitlich zusammen mit dem von uns in Anschluss an Fig. 7 angenommenen Übergang von intermicellarer zu intramicellarer Veresterung. Es lässt sich auch gar nicht anders erwarten; die hier folgende theoretische Betrachtung zeigt, dass sich die Zweiteiligkeit der Diffusion — intermicellar und intramicellar — auch in der Logarithmenkurve wiederfinden muss.

Die intermicellare Veresterung verlaufe nach der Formel

$$x_1 = k_1 \cdot z^{m_1} \qquad (3)$$

Die intramicellare Veresterung wird prinzipiell genau gleich vor sich gehen. An Stelle der Faser mit den intermicellaren Zwischenräumen haben wir hier den Krystalliten mit den Krystallgitterlücken.

Die intermicellaren Zwischenräume sind noch als konstante Transporthemmung vorgelagert. Deren Grösse darf aber vernachlässigt werden. Der rein für sich betrachteten intramicellaren Diffusion und Veresterung wird also die Formel

$$x_2 = k_2 \cdot z^{m_2} \tag{4}$$

entsprechen. Wir dürfen voraussetzen, dass die intramicellare Diffusion erst nach vollständiger Beendigung der intermicellaren Diffusion und Veresterung einsetzt, obwohl das streng ja nur für ein einzelnes Micell gilt. Denn hie und da schon früher einsetzende intramicellare Diffusion und Veresterung spielt neben der mit viel grösserer Geschwindigkeit zu Ende laufenden intermicellaren keine Rolle. Das sei der Fall zur Zeit t. Formel (4) geht hiernach über in Formel (5).

$$x_2 = k_2 \cdot (z-t)^{m_2} \tag{5}$$

Eine Addition beider Gleichungen, der für intermicellare und der für intramicellare Veresterung, kommt nicht in Frage wegen der Verschiedenheit ihrer Gültigkeitsbereiche. Die Funktion x_1 läuft von $z = 0$ bis $z = t$ und behält über $z = t$ bis $z = \infty$ den Wert $x_1 = k_1 \cdot t^{m_1}$. Die Funktion x_2 läuft von $z = t$ bis $z = \infty$.

Eine Zusammenfassung beider Gleichungen ist also nur in folgender Form möglich:

über $0 — t$ $\qquad x = k_1 z^{m_1}$

über $t — \infty$ $\qquad x = k_1 t^{m_1} + k_2 (z-t)^{m_2}$

Die Logarithmenkurve des zweiten Teils wäre also hiernach nicht mehr genau eine Gerade, wohl aber in erster Annäherung. Durch eine einfache Koordinatentransformation

$$x = x - a \qquad a = k_1 t^{m_1}$$
$$z = z - t$$

würden wir erhalten $x = k_2 z^{m_2}$. Diese Funktion würde in logarithmischer Form wieder einer Geraden entsprechen.

Wir konstatieren also:

1. Die zur *Sakurada*'schen Formel führenden Voraussetzungen treffen nur für unsere bei der höchsten Temperatur vorgenommene Benzoylierung zu.

2. Auch nur für diese bei 110° durchgeführte Benzoylierung kann eine lineare lg x-lg z-Kurve nachgewiesen werden.

3. Die Wiedergabe der ganzen Benzoylierung durch eine einheitliche Formel $x = kz^m$ ist nicht möglich; das erscheint auch theoretisch durchaus erklärlich.

B. Kinetik der Veresterung kolloid dispergierter Cellulose.

Unsere in den Tabellen 10 und 11 niedergelegten Benzoylierungen sind die ersten kinetisch untersuchten Veresterungen kolloid gelöster Cellulose. Hier sind zwei Möglichkeiten zu erwarten:

1. Die Dispergierung ist eine so hohe, dass die Cellulose in gleicher Weise wie molekular gelöste Stoffe reagiert. Es müsste in diesem Fall bei grosser Menge von Veresterungsreagentien eine pseudo-monomolekulare Reaktionsordnung feststellbar sein.
2. Die Kolloidteilchen sind von derselben Grössenordnung wie die Krystallite der Faser. In diesem Fall liegen die Verhältnisse ganz gleich wie bei der Veresterung im Faserverband; denn es spielt keine Rolle, ob die Krystallite starr miteinander verbunden oder frei gegeneinander beweglich sind. Entweder ist jede einzelne Molekel frei zugänglich: permutoide Reaktionsweise, quasi-homogener Reaktionsverlauf. Oder es wird den in die Kolloidteilchen eindringenden Reagentien ein beträchtlicher Widerstand entgegengesetzt: topochemische Reaktionsweise, heterogener Reaktionsverlauf.

Die in Tabelle 10 wiedergegebene, bei 94° durchgeführte Benzoylierung ist für unsere Betrachtung kaum geeignet. Wir werden uns an die bis zum Tribenzoat führende Veresterung der Tabelle 11 halten. Irgendwelche Gesetze der Reaktionskinetik homogener Systeme können bei dieser Benzoylierung nicht festgestellt werden. Auch die Prüfung der lg x-lg z-Kurve auf Linearität verläuft negativ. Hingegen führt die Zuhilfenahme eines Zwischenergebnisses der *Sakurada*'schen Ableitung zu einem Erfolg: die Zahlen der Tabelle 11 erfüllen eine Formel

$$a^{1/2} - (a - x)^{1/2} = k \cdot z^m.$$

Zu dieser Gleichung war *Sakurada* gelangt, als er in der Diffusionsgleichung (2) l durch x substituierte unter Annahme einer zweidimensionalen Diffusion. In sehr roher Annäherung hatte er darauf $a^{1/2} - (a - x)^{1/2}$ durch x ersetzt und war so auf $x = kz^m$ gekommen.

Fig. 11 zeigt die überraschend grosse Genauigkeit, mit der unsere Zahlen der erwähnten Formel entsprechen. Einzig der letzte Punkt fällt aus der Reihe. Sein Abweichen entspricht aber einem Fehler der Benzoesäurebestimmung von nur 0,3%. Wenn A zu 77,2 statt 76,9% gefunden worden wäre, würde die Ordinate des Punktes 1,00 statt 0,95 betragen.

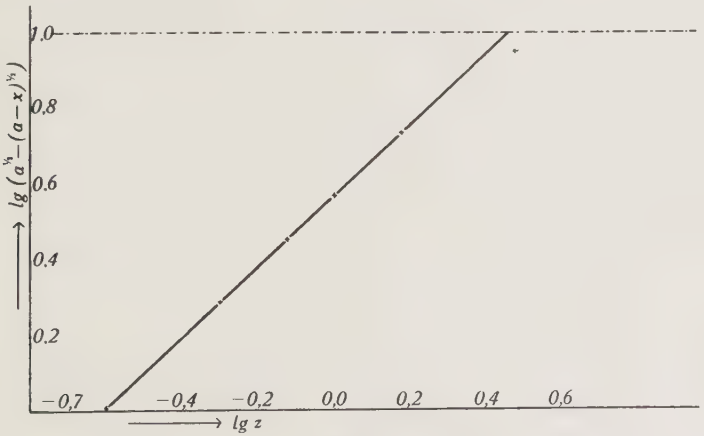

Fig. 11.

Wir müssen also als Kolloidteilchen langgestreckte (um die angenommene zweidimensionale Diffusion zu rechtfertigen) relativ grosse Molekelaggregate annehmen, die der Diffusion wie die Krystallite der Faser einen beträchtlichen Widerstand entgegensetzen. Es wird sehr wahrscheinlich, dass die Kolloidteilchen einfach die Micelle der aufgelösten Faser sind. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber den Micellen der Faser (jene reagieren mit Benzoesäure-anhydrid nicht durch) ist auf eine neben der Auflösung des Faserverbandes hergehende intramicellare Quellung zurückzuführen.

Dass in unserm Fall keine molekulare Dispersion vorliegt, wie sie für Kupfer-tetrammin-celluloselösungen angenommen werden muss[1]), geht übrigens auch aus dem auf S. 908 konstatierten Fehlen optischer Aktivität hervor.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Präparative Untersuchung der Cellulose-benzoylierung führte uns zu einem Verfahren, Cellulose in kolloider Lösung mit Benzoesäure-anhydrid zu verestern.

2. Natürliche und regenerierte Cellulosefasern wurden bei verschiedenen Temperaturen benzoyliert und die Kinetik der Veresterung verfolgt. Auch der Einfluss der Alkalivorbehandlung wurde untersucht.

3. Die unter 2. erwähnten experimentellen Ergebnisse lassen auf topochemisch-heterogene Reaktionsweise schliessen. Die Prinzipien der *Sakurada*'schen Theorie erweisen sich in Anwendung auf unsere Benzoylierungen zur Hauptsache zutreffend. Die Einfachheit seiner mathematischen Formulierung genügt aber unseren Veresterungskurven nicht.

4. Nach dem unter 1. erwähnten Verfahren wurde die Kinetik der Benzoylierung kolloid dispergierter Cellulose untersucht. Auch hier erweist sich der Reaktionsverlauf topochemisch-heterogen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

[1]) *Ernst Messmer*, Z. physikal. Ch. **126**, 369 (1927); *K. Hess* und *C. Trogus*, Z. physikal. Ch. [B] **15**, 197 (1932).

Curriculum vitae.

Ich, Georg Ferdinand Rohner, wurde am 8. Februar 1909 in Basel geboren als Sohn von Ferdinand Rohner, kant. Lebensmittelinspektor, und Maria Rohner, geb. Signer. Neben dem Bürgerrecht von Basel geniesse ich, wie mein Vater, auch jenes von Appenzell.

Meine Schulzeit — Primarschule, Untere und Obere Realschule in Basel — beschloss ich im Frühling 1928 mit der Maturität. Anschliessend begann ich an der Universität Basel das Studium der Chemie in der — allerdings noch nicht festen — Absicht, mich später auf Physikalische Chemie zu verlegen. Im Februar 1931 bestand ich das erste, im Juni 1932 das zweite Verbandsexamen. Darauf begann ich im Winter-Semester 1932/33 auf Anregung von Herrn Prof. Bernoulli die in meiner Dissertation beschriebenen Untersuchungen.

Im Sommer-Semester 1930 und im Winter-Semester 1930/31 war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Fichter, im Winter-Semester 1931/32 bei Herrn Prof. Rupe. Im Sommer 1932 arbeitete ich 10 Wochen aushilfsweise als Assistent im Laboratorium des Kantonschemikers, Dr. R. Viollier. Seit Oktober 1933 bin ich Unterrichtsassistent am Physikalisch-chemischen Institut.

Im Januar 1932 bestand ich das Nebenfachexamen in Mathematik, im Mai 1933 das Nebenfachexamen in Experimentalphysik, im Oktober 1933 das Nebenfachexamen in Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen, Übungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Bernoulli, Buchner, Bürki, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Ostrowski, Ruggli, Rupe, Spiess, Wehrli, West.

Allen diesen Herren, besonders aber den Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. Fr. Fichter, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch Herrn Dr. M. Schenk habe ich während meiner Doktorandenzeit empfangene reiche Anregung zu verdanken.